Die spezifische Wärme verschiedener Gase und Dämpfe.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTAT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

ACAD.
LAND.BAT.
BIBL.

Von

RUDOLF THIBAUT

aus Tübingen.

Tag der Promotion: 17. September 1910.

Referenten:

Professor Dr. Nernst.

Professor Dr. Gabriel

Buchdruckerei Wilhelma R. Saling & Co., Berlin SW. 68.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 5

I. Bestimmungen von k 8
1. Methode 8
2. Ausführung 10
3. Ergebnisse 17

II. Bestimmungen von Cp 28
1. Methode 28
2. Ausführung 32
3. Ergebnisse 44

III. Folgerungen 55

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0038

Einleitung.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen sind im Laufe der Zeit vor allem drei Methoden ausgebildet worden. Die gemessene Größe ist bei jeder derselben eine andere, nämlich die beiden Grenzwerte der, je nach der Aenderung von Druck und Volum mit der Temperatur, möglichen Werte der spezifischen Wärme, Cp und Cv, und deren Verhältnis $\frac{Cp}{Cv} = k$.

Diese Methoden sind: Zur Messung von Cv die Explosionsmethode, zur Messung von Cp die Durchströmungsmethode, und zur Messung von k die Schallwellenmethode (seitdem diese besser ausgebildet ist; eine Zeitlang wurde für k die Clement-Desormes'sche Methode bevorzugt) Die Berechtigung der drei Methoden nebeneinander liegt einmal naturgemäß darin, daß sie physikalisch verschiedene Größen messen. Aber auch wenn die drei Methoden nur zur Bestimmung einer und derselben Größe dienen — durch theoretische Umrechnung —, sind sie doch alle von Bedeutung zur gegenseitigen Ergänzung. Denn jede von ihnen hat bezüglich der praktischen Anwendbarkeit ihre bestimmten Grenzen. Während die Explosionsmethode, die vor allem von Mallard und Le Chatelier [1]), von A. Langen [2])

[1]) Comptes rendus, 93, 962, 1014, 1076 (1881). Wied. Beibl., 14, S. 364 (1890).

[2]) „Forschungsarbeiten", Heft 8 (1903).

und in neuester Zeit von M. Pier[1]) ausgebildet wurde, sich bis jetzt nur auf sehr hohe Temperaturen beschränkt, und deshalb auch viele organische Substanzen ausschließt, hat die Durchströmungsmethode in dieser Hinsicht sehr weite Grenzen, ist aber durch den geringen zu messenden Effekt in ihrer Anwendbarkeit eingeengt; und die Schallwellenmethode kann wohl auf verschiedene Temperaturen angewandt werden — wenn sie auch nur bei Zimmertemperatur sich genügend einfach gestaltet —, ist aber, worauf wir weiter unten[2]) zu sprechen kommen werden, zur Berechnung von Cv und Cp nur für Gase geringeren Molekulargewichts zu verwerten, bei der Ausführung der Methode läßt sich k aber umgekehrt leichter für die Gase höheren Molekulargewichts bestimmen (während sich bei niedrig molekularen Gasen oder bei Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck bei Zimmertemperatur große Schwierigkeiten einstellen).

Und schließlich kommt als drittes Moment beim Vergleich der drei Methoden ihre Genauigkeit in Betracht, die nicht bloß von dem mittleren Messungsfehler, sondern auch davon abhängt, wie unmittelbar die beobachteten Größen die zu bestimmenden Größen ergeben, d. h. wie viele von anderer Seite bestimmten Werte, also neue Unsicherheiten, in die Rechnung eingeführt werden müssen. Hierher gehört auch der Fehler, der bei der Durchströmungsmethode darin besteht, daß man Cp nur in einem größeren Temperaturintervall bestimmen kann.

In vorliegender Arbeit sollen nun Messungen der spezifischen Wärme beschrieben werden, die nach der dritten und zweiten Methode ausgeführt sind: nach der

---

[1]) Z. phys. Ch. 62, S. 397 (1908).
Z. phys. Ch. 66, S. 759 (1909).
Z. El.-Ch., 15, S. 536 (1909).

[2]) S. 24 und 27.

Schallwellenmethode in der von Behn und Geiger [1]) zuerst angewandten Form, und als Fortsetzung der von F. Keutel [2]) gemachten Messungen; nach der Durchströmungsmethode im Anschluß an den von Prof. Nernst kürzlich beschriebenen Apparat. [3])

Wir betrachten zunächst je einzeln die Ausführung und die Ergebnisse der zweierlei Messungen, und wollen dann auf die Folgerungen eingehen.

---

[1]) „Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft", 9, S. 657 (1907).

[2]) Abgeschlossen, aber noch nicht veröffentlicht.

[3]) Z. El.-Ch., 16, S. 96 (1910).

I. Bestimmungen von k.

1. Methode.

Die von U. Behn und H. Geiger [1]) angegebene Modifikation des alten Kundt'schen [2]) Verfahrens zur Bestimmung von $k = \frac{Cp}{Cv}$ mittels Schallwellen besitzt gegenüber dieser früheren Methode besonders zwei große Vorteile: Mit dem Kundt'schen Apparat, bestehend aus einem Stab, der durch Anstreichen in Schwingung versetzt wird, und einer daran geschobenen offenen Röhre, deren Länge etwas verändert werden kann, und in der sich die stehenden Wellen ausbilden — mit dieser Anordnung lassen sich wohl genügend exakt die spezifischen Wärmen verschiedener fester Körper, aus denen der anzureibende Stab je besteht, mit der der Luft (im Wellenrohr), oder auch untereinander vergleichen. Keine exakten Messungen lassen sich aber damit machen, wenn man umgekehrt das Medium, in welchem sich die stehenden Wellen ausbilden, das Gas, variiert, um so die spezifische Wärme verschiedener Gase mit der des Stabs, oder unter einander zu vergleichen: denn das Wellenrohr ist gegen die umgebende Luft nicht vollkommen abzuschließen, so daß man die Sicherheit eines reinen Gases nur eben bei Luft besitzt.

Die Abänderung von Behn und Geiger läßt sich nun dahin aussprechen, daß sie auch für Gase die erste Methode

[1]) l. c.

[2]) Pogg. Ann., 127, S. 487 (1865) und Pogg. Ann., 135, S. 347 (1868).

möglich machten, bei der den konstanten Vermittler das Wellenrohr, nicht der Stab bildet. Da sich aber der Stab nicht aus dem Gas allein darstellen läßt, umgibt man ihn mit einer Glashülle, d. h., man macht den Glasstab hohl, und füllt in ihn die verschiedenen Gase ein. — Da nun aber weiter die Länge eines solchen, auf beiden Seiten zugeschmolzenen Rohres im allgemeinen nicht ein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge des betreffenden Tons im Gase sein wird, so muß man die Wellenlänge auf irgend eine Weise so verändern, daß sie die obige Bedingung erfüllt, man muß das Rohr „abstimmen". Dies bewirken Behn und Geiger in der Weise, daß sie die Belastung der Enden der Röhre durch angeklebte schwere Plättchen variieren, und damit die Schwingungszahl n, also auch $\lambda = \frac{c}{n}$ verändern, bis die gewünschte Bedingung erreicht ist.

Der eine Vorteil dieser neuen Anordnung ist nun nach dem Gesagten eben der, daß man vollkommen reine Gase anwenden kann: denn nachdem man das Gas einmal in die Röhre gebracht, und diese zugeschmolzen hat, wird sich an der Zusammensetzung desselben nichts mehr ändern, Des zweiten Vorteils bediente sich in neuester Zeit vor allem F. Keutel. Dieselbe Anordnung, die die Reinheit der Gase gewährleistet, macht auch die Anwendung andrer Drucke, als bloß des Atmosphärendrucks, möglich. Und verwendet man hinreichend niedrige Drucke, so kann man das Gas als im idealen Zustand befindlich ansehen, und darf folglich bei der Berechnung von Cp aus k die Größe R = 1,985 setzen. Die bei Atmosphärendruck früher gemessenen Werte von k können zur Berechnung von Cp bei Gasen, die vom idealen Zustand wesentlich abweichen, nicht, oder nur mit Vorsicht gebraucht werden!

Auf dieser Grundlage ist im folgenden die spezifische Wärme verschiedener Gase und Dämpfe bestimmt worden. Es wurden fünf Substanzen untersucht: Kohlensäure

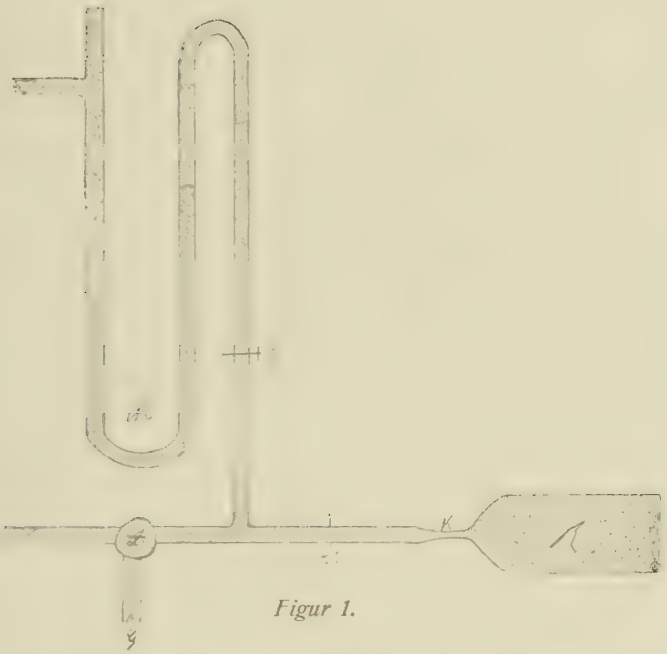
Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff und Aethyläther.

2. Ausführung.

Bei jedem Stoff zerfällt die experimentelle Ausführung der Bestimmung von k in drei Teile: zuerst muß das Gas in möglichster Reinheit in die Röhre (die den „Stab" der alten Kundt'schen Vorrichtung darstellt) eingefüllt, und diese zugeschmolzen werden; dann muß das Rohr an das Luftrohr angeschoben und mit Hilfe der Plättchen abgestimmt werden, und dann erst kann die eigentliche Messung der Wellenlängen erfolgen.

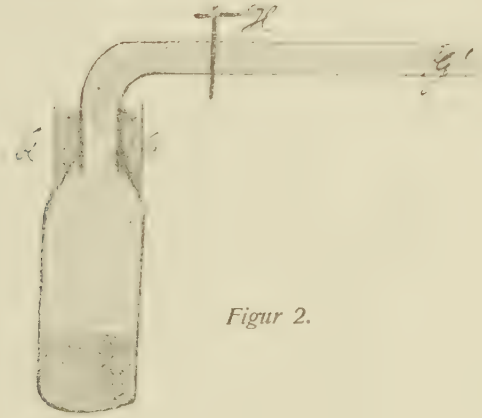
a) Die Anordnung zur Ausführung des ersten Teils gestaltet sich sehr einfach: sie muß nur ermöglichen, die Luft bzw. das noch unreine Gas auszupumpen und gleich darauf reines Gas einzufüllen, um die Röhre so gewissermaßen mit dem reinen Gas „ausspülen" zu können. Dazu genügt ein an die Röhre angebrachter Dreiweghahn, dessen zweiter Weg zu der Wasserstrahlpumpe, und dessen dritter Weg zu dem Gasbehälter bzw. Gasentwicklungsapparat führt. Außerdem muß, zur Kontrolle des Drucks, ein Manometer direkt mit der Röhre verbunden sein. Daraus ergibt sich ohne weiteres die aus Fig. 1 ersichtliche Anordnung. R ist die zu füllende Röhre, M das Manometer, D der Dreiweghahn; P führt zur Wasserstrahlpumpe und G zum Gasbehälter. Um die Röhre nach endgültiger Füllung bequem ab- und zuschmelzen zu können, ist das Zuleitungsrohr bei k zu einer dünnen Kapillare ausgezogen. Ist sie abgezogen, so wird das stehen gebliebene Stück der Kapillare bei A abgeschnitten, und, für ein neues Gas, der Teil rechts von A durch eine neue Röhre R mit Kapillare k ersetzt; mit dem Handgebläse ist dies schnell und sicher auszuführen.

Zwischen G und die Gasquelle sind die üblichen Vorrichtungen zur Reinigung und Trocknung des Gases ein-



Figur 1.

geschaltet. Schläuche sind als Verbindungsmittel so viel als möglich vermieden, und meist direkt Glas an Glas angeschmolzen. Bei Schwefelkohlenstoff und Aether setzt man an G direkt ein kleines Gefäß (Fig. 2) an, in dem sich



Figur 2.

die reine Flüssigkeit befindet. Bei Q ist, zwischen der Glasröhre G und dem Gefäß, ein Glasschliff mit Quecksilberdichtung, bei H ein Glashahnen.

Die Ausführung der Füllung eines Rohres ist folgende: die auf der einen Seite noch offene Röhre R wird durch Erwärmen möglichst getrocknet, mit dem sorgfältigst ebenfalls getrockneten Pulver (zur Erzeugung der Staubfiguren) in der nötigen Menge versehen, und am Gebläsetisch in die nach Fig. 1 ersichtliche Form gebracht: der ganze Ansatz wird am besten aus dem Glas der Röhre selbst verfertigt, oder wenigstens die Ansatzstelle möglichst wei nach links versetzt, um beim Zuschmelzen und beim kräftigen Anreiben der Röhre ein Springen der Kapillare zu vermeiden. Nun wird die Röhre bei A an das übrige System angeschmolzen, und bei entsprechender Stellung des Dreiweghahns D ausgepumpt, zur Entfernung der letzten, erfahrungsgemäß sehr fest am Glas haftenden Wasserhaut erhitzt, durch G, nach entsprechender Drehung von D, mit trockener Luft gefüllt, beim neuen Evakuieren wieder erhitzt, — und so zwei- bis dreimal; dann wird die Röhre durchschnittlich sechs mal mit dem betreffenden Gas gefüllt und wieder leergepumpt (mit demselben „ausgespült"), schließlich endgültig mit dem am Manometer abzulesenden, gewünschten Druck gefüllt, und bei k vorsichtig mit dem Handgebläse abgeschmolzen.

Die Reinheit des verwendeten Gases muß natürlich untersucht werden. Es geschah dies, indem man je vor und nach der Füllung eine bestimmte Menge desselben in dem von G. Pfleiderer [1]) beschriebenen, kleinen Absorptionsapparat auffing. Das Volumen der sich oben ansammelnden, nicht absorbierten Gasmenge, also der Verunreinigungen, die von dem betr. Absorptionsmittel nicht aufgenommen wurden, wurde aus dem Röhrendurchmesser bestimmt und war stets sehr gering. Da es sich vor allem um Verun-

[1]) Z. phys. Ch., 68, S. 49 (1909).

reinigung durch Luft handelte, so konnte angenommen werden, daß die absorbierten Verunreinigungen noch geringer waren, als die gemessenen nicht absorbierten Verunreinigungen. Es wurde stets eine wesentlich reinere Substanz angewandt, als sich, bei der Genauigkeit der Messung von k, von einer ideal reinen Substanz unterscheiden läßt (durch verschiedene Werte von k). So enthielten 4,3 g CO_2 = 244 ccm CO_2 vor der Füllung $^1/_4$ ccm nicht absorbierter Verunreinigungen, nach der Füllung $^1/_5$ ccm; die mittlere Verunreinigung durch nicht absorbierte Stoffe betrug also $0{,}9\,^0/_{00}$. Einige Röhren wurden auch nach vollendeter Messung unter einer, das betreffende Gas absorbierenden Flüssigkeit geöffnet und so die Reinheit geprüft. — Kohlensäure und schweflige Säure wurden Bomben entnommen, die schon ziemlich entleert waren; Schwefelwasserstoff wurde aus BaS dargestellt. Der Schwefelkohlenstoff wurde mit Quecksilber gereinigt; der Aethyläther mit Natrium getrocknet.

b) Die Länge der so gefüllten Röhren betrug durchschnittlich 125 cm; ihr äußerer Durchmesser etwa $3^1/_2$ cm. Die Luftröhre war 135 cm lang, ihr äußerer Durchmesser betrug 3,7 cm, so dass die das Gas enthaltende Röhre sich in die Luftröhre etwas einschieben ließ, ohne anzustoßen. Bei Benutzung wird der „Stab", d. h. die das Gas enthaltende Röhre, in der Mitte eingeklemmt mit einer Stativklammer. Die Luftröhre ruht auf zwei Korkunterlagen, und muß so ausgerichtet sein, daß sie, etwas über die Gasröhre geschoben, genau deren Verlängerung bildet.

Die Plättchen zur Abstimmung sind aus Bleiabfällen ausgestanzt und haben etwa 2,8 cm Durchmesser, 1 mm Dicke und ein Gewicht von ca. 6,7 g. Sie werden mit gutem Siegellack an den Enden der Röhre befestigt, nachdem man ihnen etwa deren Wölbung gegeben hat. Auf der Seite des abgeschmolzenen Ansatzrohres müssen sie, um dieses durchstecken zu können, ringartig ausgebohrt und ausgefeilt werden, und sind deshalb hier nur etwa $^2/_3$mal so

schwer. — Als Pulver zur Kenntlichmachung der Wellen wurde Kieselsäure benutzt. Die Anreibevorrichtung kann denkbar einfach gehalten sein: Mit einem Stück Leinen, das mit Wasser angefeuchtet wird, lassen sich, bei einiger Übung, die stärksten Töne hervorbringen.

Bei der Abstimmung zeigt sich regelmäßig zweierlei Bemerkenswertes: Befestigt man allmählich immer mehr Plättchen an der Röhre, so sind, wenn nur noch 1 Plättchen fehlt, die hervorzubringenden Wellen doch noch ganz schlecht (gleich schlecht, wie bei irgend einer beliebigen Zahl von Plättchen). Fügt man dann aber noch das eine fehlende hinzu, so werden die Wellen ganz plötzlich scharf: Die Größenordnung der Schärfe bei a, der richtigen Zahl Plättchen (in richtiger Verteilung), ist gewissermaßen eine ganz andere, als bei (a—1) Plättchen (oder bei falscher Verteilung). — Es ist verlorene Mühe, bei einer Plättchenzahl und -stellung, die nicht gleich beim ersten Anreiben die richtige Größenordnung der Wellenschärfe bewirkt, sich lange aufzuhalten, und durch kleine Aenderungen, wie verschiedenartiges Anstreichen, verschiedenes Einklemmen usw. doch noch eine Besserung zu versuchen. — Zweitens zeigte sich, daß es, wenn die Röhre einmal abgestimmt ist, nicht genau darauf ankommt, sie immer wieder an derselben Stelle (etwa in der Mitte, dem Gewicht nach) einzuklemmen, vielmehr macht eine Verschiebung dieses Punktes um vielleicht $^1/_2$ cm keinen merkbaren Unterschied. Und verschiebt man viel stärker, so tönt die Röhre nicht mehr laut genug, da die Symmetrie fehlt. Es ist also umgekehrt nicht möglich, durch Verschieben der Einklemmstelle die Röhre besser abzustimmen.

c) Die Form der Wellen, die man in der geschlossenen Röhre erhält, ist gewöhnlich die von Fig. 3. Eingestellt wird dabei am schärfsten auf die Mitte der zwei, meist etwa 1—1,5 mm von einander getrennten Linien, bzw. auf die Punkte a und a', in denen sie zusammenlaufen. In der offenen Luftröhre erhält man regelmäßig die Wellen der

Fig. 4. Eingestellt wird hier am besten auf das Maximum der Höhe von a, b, c . . . Um dieses Maximum möglichst

Figur 3.

Figur 4.

ausgebildet, und womöglich in spitzer Form zu erhalten, klopft man an die Luftröhre vor dem Anreiben etwas, so daß alles Pulver nach unten fällt, und auf der tiefsten Linie der Röhre einen gleichmäßigen Streifen bildet. Dann dreht man die Röhre etwa 45 ^{0} um ihre Axe, so daß der Pulverstreifen etwas in die Höhe kommt, von der er beim Anreiben an den stärkstbewegten Stellen wieder herunterrutschen muß. Zur genauen Einstellung wird das Rohr auf einen schwarzen Untergrund gebracht, von dem sich das weiße Pulver gut abhebt, und um das Rohr werden zwei Ringe aus farbigem Papier befestigt. (Um sich vom schwarzen Untergrund abzuheben, nicht schwarz, und um sich von dem weißen Pulver abzuheben, nicht weiß!) Der eine Ring wird auf die erste Welle eingestellt und mit Siegelack fest gemacht; der andere zur zweiten, dritten usw. Welle geschoben und eingestellt. Die Entfernung der beiden Ringe wird nun mit einem guten Maßstab gemessen.

So werden an jeder Röhre gemessen die Punkte:

$$a,\ a + \frac{\lambda}{2},\ a + 2\frac{\lambda}{2},\ a + 3\frac{\lambda}{2} \ldots\ldots \text{bis } a + 10\frac{\lambda}{2}$$

(wo λ die Wellenlänge, und a die Lage des ersten Punkts,

immer gleich 0 gesetzt). Aus diesen Messungen wird dann, unter Bevorzugung der größeren gemessenen Entfernungen, die mittlere Wellenlänge ausgerechnet nach der bekannten Formel:

$$x = 6\,\frac{(n-1)\,(u_n - u_1) + (n-3)\,(u_{n-1} - u_2) + \ldots\ldots}{n\,(n^2-1)}$$

(wo n die Zahl der gemessenen Punkte, und u_n der Wert des n-ten Punkts).

So wurde beispielsweise bei der ersten Ausmessung der ersten Röhre (CO_2 von 1 Atm.) gefunden:

Für CO_2:	Für Luft:
0	0
7,55	9,5
15,00	19,1
22,50	28,8
29,82	37,8
37,30	47,4
44,79	57,0
52,05	66,5
59,50	76,0
66,70	85,5
74,30	95,2

Und hieraus wurde berechnet:

$$\frac{\lambda}{2_{(CO_2)}} = 6 \cdot \frac{10\,(74{,}30 - 0) + 8 \cdot (66{,}70 - 7{,}55) + \ldots}{11 \cdot (11^2 - 1)}$$

woraus: $\frac{\lambda}{2_{(CO_2)}} = \mathbf{7{,}415.}$

Und entsprechend: $\frac{\lambda}{2_{(Luft)}} = \mathbf{9{,}505.}$

Aus zwei solchen, zu einander gehörigen Werten von λ (betr. Gas und Luft) ist dann k zu berechnen nach der Gleichung:

$$k = \left(\frac{\lambda_{Gas}}{\lambda_{Luft}}\right)^2 \cdot 1{,}405 \cdot d_{Gas},$$

wobei 1,405 den k-Wert von Luft, und d_{Gas} die Dichte des betreffenden Gases bezogen auf Luft = 1 darstellt.

[Die Ableitung dieser Formel aus der bekannten Beziehung:

$$\text{Schallgeschwindigkeit } c = \sqrt{\frac{p}{d} \cdot k}$$

zeigt sofort, daß bei der Rechnung einerlei ist, welcher Druck geherrscht hat; denn die Größe $\frac{p}{d}$ ist von diesem (für ideale Gase) unabhängig.]

Für die Dichte d ist bei den Messungen, bei denen man wegen des geringen Druckes ideales Gas annahm, naturgemäß die aus dem Molekulargewicht theoretisch berechnete „ideale" Dichte einzusetzen, während bei den Messungen mit 1 Atm. Druck (solche wurden auch ausgeführt) die empirisch gefundenen Dichten (nach Landolt-Börnstein) eingesetzt sind.

So wurde in obigem Beispiel die reale Dichte der Kohlensäure, $d_{CO_2} = 1{,}529$ eingesetzt, und gefunden:

$$k = \left(\frac{7{,}415}{9{,}505}\right)^2 \cdot 1{,}405 \cdot 1{,}529 = \mathbf{1{,}307.}$$

Auf diese Weise werden an jeder Röhre fünf bis achtmal die (jedesmal neu erzeugten) Wellen gemessen, und die dazu gehörigen Werte von k berechnet. Im ganzen wurden so neun Röhren untersucht, darunter verschiedene (bei den Gasen) mit dem Druck der Atmosphäre, um den Unterschied von den Röhren, die dasselbe Gas im „idealen" Zustand enthielten, festzustellen.

3. Ergebnisse.

Es folgen hier die gefundenen Resultate an den neun Röhren. Die (gleich angefügte) Berechnung von C_p aus k ergibt sich leicht aus den beiden Beziehungen:

$$\frac{Cp}{Cv} = k,$$

$$\text{und } Cp - Cv = R,$$

$$\text{also: } \quad Cp = \frac{R \cdot k}{k-1}.$$

Auf den Vergleich mit den früher gefundenen Größen soll erst am Schluß, nach Anführung sämtlicher gefundenen Daten, eingegangen werden.

Jeder einzelne Wert von λ ist, wie in dem genau beschriebenen Beispiel, durch Ausmessung von 11 Knotenpunkten, also 10 mal $\frac{\lambda}{2}$ bestimmt. Die angegebene Länge jeder Röhre zeigt, dass sie stets wesentlich größer war als die von 10 $\frac{\lambda}{2}$. Die Enden der Röhre mußten also nicht benutzt werden.

I. **CO_2 bei 1 Atm.**, $t = 15^0$.

$d_{CO_2} = 1{,}529.$

Länge der Röhre: 135 cm.
Äußerer Durchmesser: 3,5 cm.

Es waren aufgeklebt:
vorn (beim Ansatzrohr): 3 Plättchen;
hinten . . . . . 2 Plättchen.

	$\frac{\lambda}{2}$ von CO_2;	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	7,415	9,505	1,307
2.	7,406	9,530	1,297
3.	7,407	9,547	1,293
4.	7,373	9,510	1,291
5.	7,403	9,495	1,306
6.	7,405	9,504	1,304
7.	7,401	9,525	1,297
8.	7,424	9,526	1,305

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

$$k = \mathbf{1{,}300.}$$

Und hieraus berechnet sich:

$$Cp = \frac{R \cdot k}{k - 1} = \frac{1{,}985 \cdot 1{,}300}{0{,}300}$$

$$\mathbf{Cp = 8{,}603.}$$

II. **CO_2 bei $^1/_3$ Atm.,** $t = 20^0$.

$d_{CO^2} = 1{,}520.$

Länge der Röhre: 130 cm.

Äußerer Durchmesser: 3,5 cm.

Es waren aufgeklebt:

vorn: 3 Plättchen;

hinten: 2 Plättchen.

	$\frac{\lambda}{2}$ von CO_2.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	6,255	8,081	1,280
2.	6,252	8,076	1,280
3.	6,247	8,076	1,278
4.	6,291	8,113	1,284
5.	6,262	8,091	1,279
6.	6,261	8,112	1,272
7.	6,280	8,109	1,281
8.	6,272	8,115	1,276

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

$$\mathbf{k = 1{,}279.}$$

woraus:

$$(p = {}^1/_3 \text{ Atm.}) \ \mathbf{Cp = 9{,}100.}$$

(Während wir oben fanden:

$$(p = 1 \text{ Atm.}) \ \mathbf{Cp = 8{,}603}).$$

Um sich dieses, immerhin auffallend starken Unterschieds der beiden Cp zu vergewissern, wurde nochmals eine Röhre mit 1 Atm. CO_2 gefüllt und gemessen. (Denn beim Öffnen der Röhren hatte sich No. I als etwas unreiner wie No. II erwiesen.)

III. **CO_2 bei 1 Atm.**, $t = 18^0$.

$d_{CO_2} = 1{,}529$.

Länge der Röhre: 135 cm
Äußerer Durchmesser: 3,5 cm.

Es waren aufgeklebt:

vorn: 3 Plättchen;
hinten: 3 Plättchen.

	$\frac{\lambda}{2}$ von CO_2.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	7,475	9,606	1,301
2.	7,470	9,619	1,296
3.	7,496	9,652	1,296
4.	7,504	9,645	1,300

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

k = 1,298.

Woraus:

(p = 1 Atm.) **Cp = 8,646.**

Dieser Wert fällt aber ganz in das Gebiet von No. I (p = 1 Atm., Cp = 8,603), während er wieder stark verschieden ist von No. II (p = $^1/_3$ Atm., Cp = 9,100)!

(Der Unterschied beträgt zwischen I und III nicht ganz $^1/_2$ %, was innerhalb der Versuchsfehler liegt!)

IV. **H_2S bei 1 Atm.**, $t = 20^0$.

$d_{H_2S} = 1{,}1895$.[1])

Länge der Röhre: 134 cm.
Äußerer Durchmesser: 3,5 cm.

Es waren aufgeklebt:

vorn: 1 Plättchen;
hinten: 1 Plättchen.

[1]) Gefunden von Leduc, C. R. 125, 571 (1897).

	$\frac{\lambda}{2}$ von H_2S.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	8,348	9,302	1,346
2.	8,348	9,337	1,336
3.	8,343	9,328	1,337
4.	8,313	9,307	1,333
5.	8,338	9,332	1,334
6.	8,332	9,346	1,328
7.	8,337	9,317	1,338
8.	8,379	9,353	1,341

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

$k = 1{,}337$

woraus: $Cp = 7{,}875$.

V. **H_2S bei $^1/_3$ Atm.,** $t = 20^0$.

$d_{H_2S} = 1{,}1773$.

Länge der Röhre: 119 cm.
Äußerer Durchmesser: 3,4 cm.

Es waren aufgeklebt:
vorn: 1 Plättchen;
hinten: 1 Plättchen.

	$\frac{\lambda}{2}$ von H_2S.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	7,291	8,159	1,321
2.	7,308	8,145	1,332
3.	7,305	8,185	1,317
4.	7,308	8,184	1,319
5.	7,330	8,200	1,322

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

$k = 1{,}322$

woraus: ($p = ^1/_3$ Atm.) $Cp = 8{,}149$

(während wir oben fanden: ($p = 1$ Atm.) $Cp = 7{,}875$).

VI. **SO_2 bei 1 Atm.**, $t = 20^0$.

$d_{SO_2} = 2{,}2639$.

Länge der Röhre: 126 cm.
Äußerer Durchmesser: 3,1 cm.

Es waren aufgeklebt:
vorn: 2 Plättchen;
hinten: 1 Plättchen.

	$\frac{\lambda}{2}$ von SO_2.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	5,194	8,255	1,259
2.	5,186	8,245	1,258

(Weitere Messungen konnten wegen Zerspringens der Röhre nicht angestellt werden.)

Hieraus ergibt sich:

$k = 1{,}258$

woraus: ($p = 1$ Atm.) **Cp = 9,679.**

VII. **SO_2 bei $^1/_3$ Atm.**, $t = 21^0$.

$d_{SO_2} = 2{,}2131$.

Länge der Röhre: 124 cm.
Äußerer Durchmesser: 3,1 cm.

Es waren aufgeklebt: 0.

	$\frac{\lambda}{2}$ von SO_2.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	5,105	8,054	1,279
2.	5,192	8,095	1,279
3.	5,158	8,096	1,262
4.	5,183	8,094	1,275
5.	5,143	8,051	1,269

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

$k = 1{,}273$

woraus: ($p = {}^1/_3$ Atm.) **Cp = 9,256**

(während wir oben fanden: ($p = 1$ Atm.) **Cp = 9,679**).

VIII. **CS_2 bei 202 mm,** $t = 17^1/_2{}^0$.

$d_{CS_2} = 2{,}629$.

Länge der Röhre: 124 cm.
Äußerer Durchmesser: 3,05 cm.

Es waren aufgeklebt:

vorn: 1 Plättchen;
hinten: $^1/_2$ Plättchen.

	$\frac{\lambda}{2}$ von CS_2.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	4,770	8,373	1,199
2.	4,760	8,391	1,189
3.	4,780	8,367	1,205
4.	4,760	8,350	1,200
5.	4,768	8,360	1,202

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

k = 1,199

woraus: **Cp = 11,96.**

IX. **$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ bei 214 mm,** $t = 16^0$.

$d_{Aether} = 2{,}556$.

Länge der Röhre: 111 cm.
Äußerer Durchmesser: 3,1 cm.

Es waren aufgeklebt: 0.

	$\frac{\lambda}{2}$ von Aether.	$\frac{\lambda}{2}$ von Luft.	Hieraus k:
1.	4,021	7,376	1,067
2.	4,043	7,447	1,059
3.	4,025	7,426	1,055
4.	4,029	7,387	1,068

Hieraus ergibt sich als Mittelwert:

k = 1,062

woraus: **Cp = 34,00.**

Es ist aber zu bedenken, daß, wenn k eine Größe von etwa 1,060 besitzt, der Fehler, den Cp bei einem Fehler von 1 % für k erleidet, schon etwa 14 % beträgt! Wenn dagegen k eine Größe von 1,666 besitzt, so ist der Fehler, den Cp bei einem Fehler von 1 % für k erleidet, nur etwas über 1 %.[1]) Die Methode eignet sich also für kleinere Moleküle besser als für sehr große!

Die so gefundenen Werte sind nun zu vergleichen mit den von anderer Seite gefundenen Größen.

1. CO_2:

Unsere Werte sind:

für p = 1 Atm., t = 15°: k = 1,300; Cp = 8,603.
für p = 1/3 Atm., t = 20°: k = 1,270; Cp = 9,100

Gerade für CO_2 sind schon eine Menge von Messungen vorhanden, die aber alle ziemlich stark hin und her schwanken.

So findet Regnault[2]) zwischen 10 und 100°, also bei **55°**: c_p = 0,2025, woraus Cp = **8,910.**

E. Wiedemann[3]) hat die Formel aufgestellt:
c_p = 0,1952 + 0,000229 t, woraus sich für t = **20°**: c_p = 0,19978, also Cp = **8,791** ergibt.

Le Chatelier[4]) hat die allgemeine Formel
Cp = 6,5 + aT aufgestellt, und für CO_2: a = 0,0084 angegeben, woraus sich für t = **20°**: Cp = **8,961** ergibt.

Holborn[5]) hat gefunden:
$c_{p\ (0-t°)}$ = 0,2010 + 0,0000742 t − 0,000000018 t^2, woraus sich für t = **20°** ergibt: c_p = 0,2040, also Cp = **8,976.**

---

[1]) S. oben, S. 6.

[2]) Mém. de l'Acad. 26 (1862).

[3]) Pogg. Ann. 157, 1 (1876) und Wied. Ann. 2, S. 213 (1877).

[4]) Compt. rend. 104, S. 1780 (1887) und Z. phys. Ch. 1, S. 456 (1887).

[5]) Ann. d. Phys. 23, S. 809 (1907).

Und schließlich hat Swann[1]) bei **20°** gefunden: $c_p = 0{,}20202$, woraus $Cp = \mathbf{8{,}889}$.

Die verschiedenen Cp-Werte bei 20° sind also, zusammengestellt:

8,961 (Le Chatelier);
8,910 [bei 55°!] (Regnault);
8,791 (Wiedemann);
8,976 (Holborn);
8,889 (Swann);
9,100 (Thibaut).

Andererseits ist auch **k** schon häufig bestimmt worden:

1,3052 (Röntgen[2]);
1,3113 (Wüllner[3]) [bei 0°];
1,298 (Manoevrier[4]);
1,30 (Lummer und Pringsheim[5]).

Mit diesen Werten stimmt unser bei **1** Atm. gefundener k-Wert = **1,299** besser überein als der bei $^1/_3$ Atm. gefundene Wert (während oben mit den Cp-Werten besser der aus dem $^1/_3$ Atm.-k berechnete Wert übereinstimmte). In der Tat zeigt sich aus der Literatur, daß alle diese, nach verschiedenen Methoden gewonnenen, k-Werte bei 1 Atm. oder höher bestimmt sind!

Etwas näher an unseren $^1/_3$ Atm.-k-Wert (**1,279**) kommen folgende Zahlen heran:

1,291 (Cazin[6]);
1,29 (Jamin und Richard[7]);
1,265 (P. Müller[8]).

[1]) Roy. Soc., Dec. 10 (1908).
[2]) Pogg. Ann., 148, S. 580 (1873).
[3]) W. A., 4, S. 321 (1878).
[4]) Compt. rendu, 120, S. 1398 (1895).
[5]) W. A., 64, S. 555 (1898).
[6]) Ann. chim. et phys. (3), 67 (1862).
[7]) Compt. rendu, 71, S. 336 (1870).
[8]) W. A., 18, S. 94 (1883).

Von diesen Werten ist der von Cazin allerdings ebenfalls bei Atmosphärendruck bestimmt; jedoch gibt dieser Autor später[1]) als besseren Wert 1,305 an, also entsprechend unserem 1 Atm.-Wert. Der Wert von Jamin und Richard dagegen ist in der Tat etwas unter Atmosphärendruck gemessen worden, und der von P. Müller bei einem durchschnittlich weit unter 1 Atm. liegenden Druck! (Letzterer meint aber andererseits, keine verschiedenen Werte von k bei verschiedenem p zu bekommen.)

Dies eine Beispiel mag genügen, um zu zeigen, welche Bedeutung die Anwendung geringen Drucks bei der Messung von k besitzt, und mit welcher Vorsicht die vorhandenen k-Werte nur zur Berechnung von Cp verwendet werden dürfen.

Es sollen daher bei den übrigen Stoffen nicht weiter diese k-Werte, sondern bloß die Cp- bezw. Cv-Werte zum Vergleich herangezogen werden.

2. H_2S:

Unsere Werte sind:

für p = 1 Atm, t = 20°, k = 1,337, Cp = 7,875.

für p = 1/3 Atm., t = 20°, k = 1,322, Cp = | 8,149 |

Regnault (l. c.) findet für t = 20—200°, also bei t = 110°: c_p = 0,24514; also Cp = **8,335.**

[Und neuestens fanden Preuner und Schupp[2]) für t = 20°: k = 1,315; also Cp = 8,287.]

3. SO_2:

Unsere Werte sind:

für p = 1 Atm., t = 20°: k = 1,258, Cp = 9,679.

für p = 1/3 Atm., t = 21°: k = 1,273, Cp = | 9,256 |

Regnault findet zwischen t 16—202°, also bei t = **109°**: c_p = 0,1544, woraus Cp = **9,882.**

---

[1]) Ann. chim. et phys. (4), 20 (1869).

[2]) Z. phys. Ch., 68, S. 157 (1909).

4. CS_2:

Unser Wert ist:

für t $17^1{}_2{}^0$, p 202 mm: k 1,199, Cp | 11,96 |

Regnault findet zwischen t 86—190°, also bei t = **138°**: c_p = 0,1596, woraus Cp = **12,15.**

5. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$:

Unser Wert ist:

für t 16°, p 214 mm: k = 1,062, Cp = | 34,00 |

Wiedemann (l. c.) findet zwischen t = 25 111°, also bei t = 68°: c_p = 0,428, woraus Cp = **31,67.**

Mit diesem Wert stimmt also unser gefundener von 34,00 nur etwa auf 7% überein, dabei ist aber zu beachten, was oben[1]) über den Einfluß des Fehlers von k auf den von Cp gesagt wurde. Immerhin stimmt unser Wert am besten von den neueren k-Beobachtungen mit dem Wiedemann'schen Cp-Wert; denn es finden:

Low[2]) (1894) für t 12—20°: k 1,0244, also Cp **83,34**;
Stevens[3]) (1902) für t 99,7: k 1,112, also Cp **19,71**

Das sind die wesentlichsten Daten, die zum Vergleich herangezogen werden können. Auf den Vergleich mit Messungen bei anderen Temperaturen, d.h. auf den Versuch, eine Temperaturkurve zu bilden, werden wir erst im dritten Abschnitt zu sprechen kommen.

---

[1]) S. 24.
[2]) Wied. Ann., 52, S. 640 (1894).
[3]) Verh. d. Deutsch. phys. Ges., 3, 56 (1901).

II. Bestimmungen von Cp.

1. Methode.

Die gewöhnliche Durchströmungsmethode zur Bestimmung der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Druck besteht im Prinzip darin, daß man eine bestimmte Menge Gas von bekannter Temperatur durch ein Kalorimeter schickt, dessen Temperatur und dessen Wasserwert ebenfalls bekannt ist, und aus der dadurch hervorgerufenen Temperaturänderung, unter Berücksichtigung der durch Leitung und Strahlung hervorgerufenen Wärmeverluste, die Wärmekapazität des Gases berechnet. Voraussetzung dabei ist, daß die Wärmemenge, die das Gas aufnimmt oder abgibt, ganz auf die Rechnung des Kalorimeters kommt, dessen Wasserwert man kennt.

Eine Hauptschwierigkeit bei diesem Verfahren liegt nun aber darin, die Temperatur des einströmenden Gases und des Kalorimeters richtig zu bestimmen. Ist nämlich (Fig. 5) K das Kalorimeter, dessen Temperatur bei δ gemessen wird, V der Vorwärmeapparat, in dem das Gas die Temperatur annimmt, mit der es auf das Kalorimeter einwirken soll, und wird diese Temperatur bei γ gemessen, so muß notwendig zwischen V und K eine die Wärme schlecht leitende Zwischenstrecke sein, da sonst V und K dieselbe Temperatur annehmen würden. In dem Verbindungsstück zwischen δ und γ, vor allem in dem dünnen Verbindungsrohr (jener Zwischenstrecke) wird nun das Gas schon eine gewisse Temperaturänderung erleiden, ohne daß derselben schon eine völlig entsprechende Temperatur-

änderung von K zur Seite ginge; denn da, etwa bei l, die Wärmeleitung ähnlich gut nach V hin, als nach K hin stattfinden kann, so geht ein Teil der Temperaturänderung des Gases in l auf Kosten von V, wird also durch die Temperaturmessung in δ nicht registriert. Erst wenn das Gas in das Kalorimeter K selbst gekommen ist, wo die Leitung durch die große Masse desselben nach δ hin sehr stark die Leitung durch das dünne Verbindungsrohr nach V hin überwiegt, findet der Temperaturausgleich nur zwischen Gas und Kalorimeter (und nicht auch nach V) statt, und erst von hier an stimmt die obige Voraussetzung. Man kennt aber nicht hier, im Moment des wirklichen Eintritts, die Temperatur des Gases, sondern nur bei γ. Man wird also nicht die richtige Temperaturdifferenz zwischen dem einströmenden Gas und dem Kalorimeter messen, sondern eine etwas zu große.

Die daraus immer wieder entstehende Fehlerquelle wird, wenn auch nicht vollständig vermieden, so doch wesentlich geringer, bei Relativmessungen, wie sie Professor Nernst[1]) kürzlich zuerst anwandte. Denn der Fehler wird für die verschiedenen Gase, relativ zu ihrer spezifischen Wärme, zwar nicht ganz derselbe sein, da die spezifische Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Gase dabei in Betracht kommt, aber doch ein ähnlicher, soweit nicht ganz exzeptionelle Gase, wie Wasserstoff, untersucht werden sollen. Außer diesem Vorzug besitzt die Relativmethode überhaupt den bekannten Vorteil, daß die konstanten Größen, die den Proportionalitätsfaktor bilden, alle in Wegfall kommen. So muß hier vor allem der Wasserwert des Kalorimeters nicht bestimmt werden; weiter muß auf den sonst sehr schwierig festzustellenden Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung keine Rücksicht genommen werden, sondern es wird einfach der stationäre Zustand beobachtet, in welchem die Wärmeverluste des Kalorimeters durch

[1]) Z. El.-Ch., 16, S. 96 (1910).

das (kältere) Gas gleich der Wärmezufuhr von außen, durch Leitung und Strahlung, sind.

Strömt ein Mol eines Gases von der spezifischen Wärme Cp und der Temperatur T_1 durch das Kalorimeter von der Temperatur T_2, so verliert das Kalorimeter die Wärmemenge:

$$Cp \,.\, (T_2 - T_1).$$

In derselben Zeit beträgt die Wärmezufuhr zum Kalorimeter, wenn T die Temperatur der Umgebung des Kalorimeters in einer best. Entfernung (in unserem Falle die des el. Ofens) ist:

$$G \,.\, (T - T_2),$$

wo G ein konstanter Faktor ist, abhängig von der Natur des umgebenden Mediums, von der Entfernung des die Temperatur T besitzenden Körpers, usw., der sich bei den verschiedenen Bestimmungen, wenn sie nur im selben Apparat stattfinden, nicht ändert. Der stationäre Zustand muß nun dargestellt werden durch die Gleichung:

$$Cp \,.\, (T_2 - T_1) = G \,.\, (T - T_2)$$

oder:

$$Cp = \frac{G}{T_2 - T_1} \,.\, (T - T_2)$$

Bei gleicher Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ zwischen Vorwärmer und Kalorimeter ist also die spezifische Wärme direkt proportional der beim stationären Zustand sich einstellenden Temperaturdifferenz zwischen dem Kalorimeter und dem die Wärme nachliefernden Körper (dem Ofen).

Diese Temperaturdifferenz ist es also, die bei der Relativmethode vor allem zu messen ist. Da es nur auf die Differenz, nicht auf die einzelnen absoluten Temperaturen dabei ankommt, so kann man mit Vorteil ein Differentialthermoelement benützen; der stationäre Zustand ist dann daran zu erkennen, daß der Zeiger des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers eine konstante Lage nnehält. Der Ausschlag im Galvanometer von der Zeiger-

stellung ohne Gasdurchgang bis zu der Zeigerstellung bei Gasdurchgang im stationären Zustand ist nun $(T-T_2)$, also auch Cp proportional. Außerdem muß natürlich T_1 und T_2 gemessen werden, was vorteilhaft ebenfalls mit Thermoelementen geschieht.

Im speziellen ist zu dem Apparat, wie er bei den vorliegenden Messungen angewandt wird, noch folgendes zu sagen: Die Veränderungen gegenüber dem ersten, von Prof. Nernst angegebenen Apparat sind relativ gering. Sie haben einmal den Zweck, die bei der Verdampfung der Flüssigkeiten (es wurden lauter Dämpfe untersucht) auftretende Verdampfungswärme zu eliminieren, da sie bei ihrer Größe ziemlich stört. Zweitens wird, wenn auch mehr unabsichtlich, durch die etwas andern Dimensionen und Massenverhältnisse im neuen Apparat bewirkt, daß, ohne Verringerung des Effekts, die Temperaturdifferenz (T_2-T_1) zwischen Kalorimeter und Vorwärmeapparat wesentlich geringer ist, was den Vorteil bedeutet, daß die aus den Messungen berechnete mittlere Molekularwärme zwischen T_1 und T_2 näher an die wirkliche Molekularwärme bei der Temperatur $\frac{T_1+T_2}{2}$ herankommt! Und drittens sind die Porzellanröhrchen am alten Apparat, die zur Verbindung zwischen Vorwärmer und Kalorimeter und zur Ableitung des Gases aus dem Kalorimeter dienten, durch ganz dünne Neusilberröhrchen ersetzt, so daß sie, statt nur eingekittet, eingelötet werden konnten. Dadurch wird der Apparat weniger sensibel bezüglich Undichtigkeit; auch könnte man dann, was aber bei den vorliegenden Messungen noch nicht benutzt ist, eventuell einen luftverdünnten Raum zwischen Vorwärmer, Kalorimeter und Ofen legen, um so vor allem die Konvektion zu verringern. (Auch sonst ist der Apparat im wesentlichen schon auf einen solchen Vakuummantel hin konstruiert worden, ohne aber bis jetzt die nötige, vollständige Dichtigkeit des Apparats zu erreichen.)

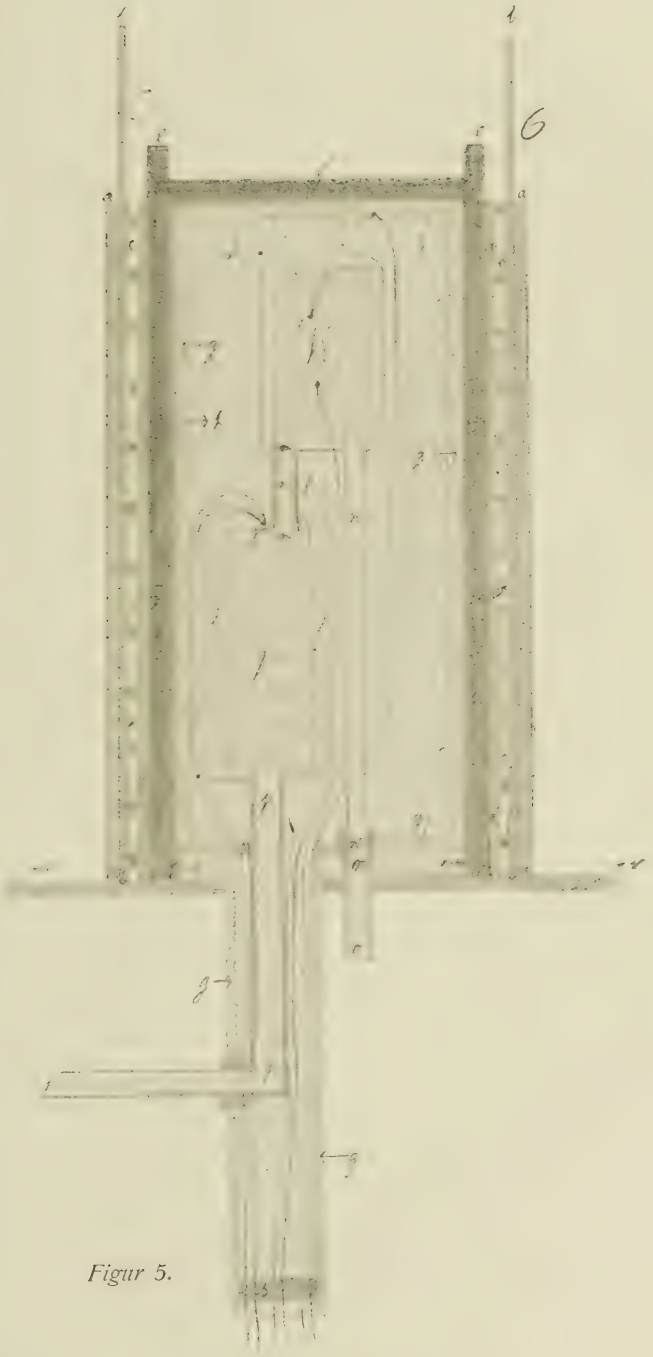
Außer diesen drei Abänderungen ist der Apparat der gleiche, wie der früher benutzte, und das Hauptprinzip ist dasselbe geblieben: Es wird, umgekehrt wie gewöhnlich, das Kalorimeter durch den relativ kälteren Gasstrom abgekühlt. Die Temperatur des letzteren wird aber ebenfalls (durch einen Vorwärmer) ziemlich hoch gehalten, um Cp wirklich bei hoher Temperatur zu messen (und nicht als Mittelwert zwischen Zimmertemperatur und hoher Temperatur).

2. Ausführung.

Der ganze Apparat, abgesehen von den nötigen Galvanometern, Widerständen etc., zerfällt in drei Teile: Kalorimeter im weiteren Sinn (Ofen, Vorwärmer und Kalorimeter), Verdampfungsapparat und Tropfvorrichtung (zur Erreichung konstanter Strömungsgeschwindigkeit und zur Messung derselben).

a) Wir beginnen mit dem wichtigsten Teil, dem kalorimetrischen Apparat. Die Figur 5 stellt einen Querschnitt desselben (in etwa $^3/_4$ natürlicher Größe) dar: Bei p strömt der Dampf ein, wird in dem Vorwärmer V auf die gewünschte Temperatur gebracht, tritt in das noch heißere Kalorimeter K ein, kühlt dieses ab und verläßt durch das Rohr n bei o den Apparat. Geheizt werden Vorwärmer und Kalorimeter zusammen durch nur einen Ofen O; damit der Vorwärmer eine tiefere Temperatur als das Kalorimeter bekommt, muß er teilweise aus dem Ofen herausragen (Rohr p).

Die Einzelheiten sind folgende: Der elektrische Ofen O besteht aus einem dicken Kupferrohr e, um das auf einer isolierenden Asbest- und Kittschicht (Speckstein und Wasserglas) d der ziemlich dicke Heizdraht c aus Platin gewickelt ist. Gegen außen ist dieser durch fest darum gelegtes Asbestpapier b und dicke Asbestpappe a geschützt.



Figur 5.

Oben ist der Ofen durch eine dicke Kupferplatte f abgeschlossen.

Über den ganzen Ofen, der bei Gebrauch senkrecht auf einer (für g und n) durchbohrten Asbestplatte steht (diese auf einem horizontalen Ring am Stativ), wird noch ein aus dicker Asbestpappe gefertigter Zylinder gestülpt und oben mit Asbestpapier und Asbestwolle zugedeckt, um so einen, gegen die Umgebung genügend isolierenden Luftmantel zu erhalten.

Die innere Höhe des Ofens beträgt $11^1/_2$ cm und sein innerer Durchmesser 4,8 cm. (Derselbe Ofen ist schon bei den von Prof. Nernst veröffentlichen Messungen angewandt worden.)

In diesen Ofen wird nun von unten der ganze, eigentliche Apparat eingeschoben, der zum größten Teil aus Silber besteht. Er besteht aus dem Mantel g (aus ca. 1,5 mm starkem Silberblech), dem Kalorimeter K und dem Vorwärmeapparat V.

Der Durchmesser des Silbermantels g ist so gewählt, daß zwischen ihn und den Kupferzylinder e des Ofens gerade noch eine dünne Schicht von Asbestpapier h eingelegt werden kann. Der Silbermantel dient dazu, die Temperatur T, die nach oben den Wärmeverlust des Kalorimeters durch das durchströmende Gas auf den stationären Zustand ausgleichen soll, noch unabhängiger von den Schwankungen des elektrischen Heizstroms (aus der städtischen 110 Volt-Leitung) zu machen, als es früher der Fall war: zwar war auch bei dem alten Apparat unter Zuhilfenahme von Nernst'schen Eisenwiderständen ein ziemlich konstanter Strom erreicht worden, der aber immerhin noch dauernd kontrolliert und reguliert werden mußte. Dies mußte bei dem neuen Apparat vermieden werden, da er möglichst so konstruiert sein sollte, daß eine Person allein die ganzen Messungen ausführen kann. Mit Hilfe dieses, die Wärmekapazität des Ofens erheblich vergrößernden, Silbermantels und der nötigen Menge von

Eisenwiderständen kann in der Tat der Strom ohne besondere Regulierung ganz konstant gehalten werden.

Das Kalorimeter K aus Silber ist genau ebenso gebaut, wie das erste: Von einem massiven Silberzylinder wurden oben und unten je eine etwa 1,5 mm dicke Platte abgeschnitten, durch den verbleibenden Silberblock acht dünne Kanäle konzentrisch um die Achse desselben gebohrt (in der Figur vereinfacht: es sind nur zwei Kanäle eingezeichnet) und diese lose mit Silberspänen ausgefüllt (nach E. Wiedemann), damit die durchstreichenden Gase eine möglichst große Angriffsfläche haben. Diese acht Kanäle sind abwechselnd oben und unten durch Rillen so verbunden, daß das Gas (nachdem die Platten, mit den entsprechenden Öffnungen zum Ein- und Austritt des Gases versehen, wieder dicht aufgelötet sind) beim Durchgang durch das Kalorimeter alle acht Kanäle mit den Silberspänen hintereinander passieren muß und so sicher die Temperatur des Kalorimeters annimmt. Die äußere Höhe des so hergestellten Silberkalorimeters beträgt 3,3 cm und der äußere Durchmesser 2,0 cm.

Durch ein sehr dünnes und kurzes angelötetes Neusilber-Röhrchen l ist das Kalorimeter mit dem Vorwärmer V verbunden. Innen ist dasselbe mit Porzellan m ausgekleidet, damit das durchströmende Gas sich hier möglichst wenig erwärmt und damit einen Einfluß auf das Temperaturgefälle in dem Neusilberrohr hat. An die andere Außenöffnung des Kalorimeters ist ein langes, etwas weniger dünnes, Neusilberrohr angelötet, durch das die Gase entweichen.

Der Vorwärmeapparat V besteht aus einem etwa 0,4 cm dicken silbernen Hohlzylinder i, lose ausgefüllt mit Silberspänen, die das bei p eintretende Gas passieren muß, ehe es in l eintritt. Die Höhe dieses Silberzylinders beträgt 4,8 cm und sein äußerer Durchmesser 2,2 cm.

Der Vorwärmeapparat soll eine niedrigere Temperatur als das Kalorimeter (und der Ofen) besitzen und ragt

deshalb mit dem rechtwinklig umgebogenen und durch den Silbermantel geführten Silberrohr p aus dem Ofen heraus. Deshalb darf auch der Silbermantel g nicht schon bei s an das Silberrohr p anschließen, weil er sonst diesem, und damit dem Vorwärmer V, die Ofentemperatur übermitteln würde. Er muß vielmehr verengt, außerhalb des Ofens, soweit nach unten weitergeführt sein, daß er da, wo p durchgeführt werden soll, eine schon etwas niedrigere Temperatur besitzt, als V haben soll; um die Drähte der verschiedenen Thermoelemente nach außen zu führen, ist dieser verengte Ansatz des Silbermantels noch etwas weiter nach unten verlängert: Da nämlich, wie oben erwähnt, der Silbermantel evtl. auch dazu dienen sollte, ein Vakuum zu halten, so mußte der Silbermantel vollständig geschlossen, also auch die Thermoelemente luftdicht durch ihn geführt werden; da diese aber naturgemäß nicht eingelötet werden können, muß man sie einkitten; das läßt sich luftdicht aber nur an ziemlich kühlen Stellen bewerkstelligen: deshalb die Verlängerung bis s. Hier unten ist das Rohr einfach mit einem Asbestpfropfen, durch den die Drähte geführt sind, geschlossen; das ganze ist dann von außen mit einer genügenden Schicht eines geeigneten Dichtemittels übergossen. (Am meisten ist wohl der hoch schmelzende Kopallack zu empfehlen.) Das Gasableitungsrohr n aus Neusilber kann schon bei n' durch den Silbermantel geführt werden, da das Kalorimeter ziemlich die Temperatur des Ofens besitzen darf; nur muß das Neusilber außerhalb des Mantels durch Porzellan o—o ersetzt sein (das ja nicht mehr so fest eingekittet zu sein braucht), damit das Kalorimeter nicht von außen her abgekühlt wird.

Da an dem Apparat zweierlei Metalle (Silber und Neusilber) zusammengelötet sind, könnten, wenn p und n nicht beim Durchgang durch den Silbermantel elektrisch von diesem isoliert würden, Thermoströme auftreten; denn die verschiedenen Lötstellen zwischen Silber und Neusilber befinden sich, wie leicht zu sehen, auf verschiedenen

Temperaturen; und diese Thermoströme würden dann auch durch die Drähte der Thermoelemente fließen und so ganz falsche Galvanometer-Ausschläge hervorrufen. Deshalb sind p und n isoliert durch g durchgeführt (Astbestumwicklung mit Wasserglas getränkt und mit Porzellankitt überstrichen). Diese Dichtung ist aber sehr schwierig und unsicher, weshalb ein richtiges Vakuum nicht zu erzielen war. Es müßte versucht werden, die Neusilberteile ebenfalls durch Silber zu ersetzen; dann könnte alles gelötet werden; es fragt sich aber, ob dann die Wärmeleitung zwischen Kalorimeter K und Vorwärmer V, und zwischen Ofen und Kalorimeter, nicht zu groß würde.

[Aber auch dann dürfte es noch schwierig sein, die notwendige Dichtigkeit zu erzielen. Denn das Silber hat die unangenehme Eigenschaft, bei sehr hoher Temperatur vom Silberlot angegriffen zu werden; und bei jedem neuen Löten, also wieder Flüssigmachen des Lotes, ist dies besonders stark der Fall. Dabei mus man bedenken, daß bei den vielen und schwierigen Lötstellen, die alle zu gleicher Zeit gemacht werden sollten, es mehr Zufall zu nennen ist, wenn die Lötung schon auf das erstemal gelingt. Und außerdem hält ganz dünnes Metall, wie es zwischen V und K angewendet werden muß, schon an sich nie ganz dicht.]

Thermoelemente sind drei angebracht: Das Differentialthermoelement (Eisen-Konstantan-Eisen) α β zwischen Kalorimeter (T_2) und Ofen (T), d. h. Silbermantel, und die beiden Platin-Platinrhodium-Elemente γ und δ zur Messung der Temperaturen von V (T_1) und von K (T_2). In einem Ölbad, in der Nähe des Ofens, vor diesem durch Asbestwände geschützt, liegen die Lötstellen der Thermodrähte mit den zu den Galvanometern führenden Kupferdrähten. Und zwar ist das Differentialthermoelement mit einem, auf einer Wandkonsole befindlichen Spiegelgalvanometer verbunden. Der Ausschlag um 1 cm entsprach, bei der angenommenen Stellung des Fernrohrs (180 cm entfernt), zufällig gerade

genau 1°. Die beiden andern Thermoelemente werden, mit Hilfe eines Quecksilber-Umschalters, an einem gemeinsamen Siemens'schen Galvanometer (das ebenfalls vorher geeicht wurde) beobachtet.

b) An das Rohr p ist weiter, um die Verdampfungswärme zu eliminieren, noch die aus Fig. 6 ersichtliche, kleine Vorrichtung angeschlossen: An das Silberrohr p ist in e (der Fig. 6) ein U-förmig gebogenes Kupferrohr A

Figur 6.

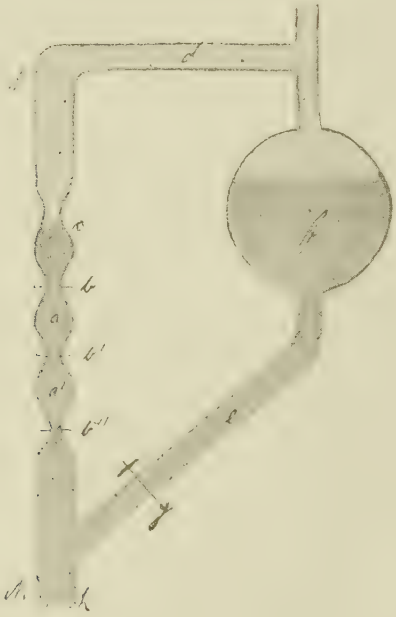
angelötet, welches in einem siedenden Xylolbad B erwärmt wird. Seine beiden Schenkel sind ungefähr 15 cm hoch. Bei a ist ein etwas weiteres Kupferrohr von vielleicht 8 cm Länge angelötet, welches so gewählt, bezw. ausgebohrt wurde, daß eine Glaskapillare c-c sich mit Reibung

gerade noch in dasselbe schieben läßt. Es ist in dem Kupferrohr a-b dadurch luftdicht eingekittet, daß man es mit warmem Kopallack bestrich und so in a-b einschob. Oben bei c wird beim Versuch mit einem Stück Gummischlauch die Vorrichtung angeschlossen, die das gleichmäßige Eintropfen der im U-Rohr zu verdampfenden Flüssigkeit bewirkt. – Diese kleine Anordnung hat folgende Bedeutung: Die Glaskapillare c muß möglichst dicht bis zu der Stelle geführt werden, die so heiß ist, daß die austretende Flüssigkeit sofort verdampft; denn der schädliche Raum, in dem sich ein Teil der austropfenden Flüssigkeit, ohne zu verdampfen, ansammeln, bezw. der Dampf sich wieder kondensieren könnte, muß möglichst klein sein, da sonst nicht die im Tropfapparat gemessene Flüssigkeitsmenge auch wirklich durch das Kalorimeter als Dampf gehen würde. Andrerseits aber kann die Kittstelle nicht an zu heißer Stelle liegen, aus den schon oben erwähnten Gründen. Sie muß außerdem bei geringer Angriffsfläche eine möglichst große Dicke besitzen, da jeder Kitt von dem einen oder dem andern der angewandten Dämpfe allmählich angegriffen wird (so wird Porzellankitt allmählich vom Wasserdampf gelöst, und Äther etc. wirken auf den Kopallack ein). – Und schließlich ist die Kapillare oben aus Glas, einem schlechten Wärmeleiter, hergestellt, damit die Temperatur oben bei c so kühl ist, daß der überzuziehende Gummischlauch nicht Schaden leidet. — d-d ist ein Steigrohr, in welchem sich das verdampfende Xylol wieder kondensiert. Erhitzt wird das Xylol in einem Paraffinbad, weil sich damit besser die Wärmezufuhr so regulieren läßt, daß das Xylol dauernd nur schwach siedet. —

c) Endlich haben wir noch die Tropfvorrichtung zu beschreiben, die ermöglicht, in gleichen Zeiten gleiche, und zwar sehr geringe Flüssigkeitsmengen in den Apparat zu schicken, und zugleich von Zeit zu Zeit die Strömungsgeschwindigkeit zu messen. Wenn dazu nicht die einfache und zuverlässige Anordnung, die Prof. Nernst ge-

macht hatte, genau so benutzt wurde, so geschah dies wiederum lediglich in dem Bestreben, den Apparat so zu konstruieren, daß bei den Versuchen alle nötigen Verrichtungen und Beobachtungen von einer Person ausgeführt werden können.

Die konstante Tropfgeschwindigkeit wird wieder ebenso erreicht, durch eine etwa $1^1/_2$ m hohe Glaskapillare. Für die verschiedenen Gase und verschiedenen Tropfgeschwindigkeiten sind verschieden weite Kapillaren ausgesucht und bereit gehalten worden. Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit ist oben auf die Kapillare der aus Figur 7 ersichtliche, kleine Glasapparat aufgesetzt:



Figur 7.

a, a' sind zwei kleine Hohlkugeln, die je etwa $^1/_2$ ccm Inhalt besitzen (der genaue Wert ist durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt); an den Verengungen b (die sie

verbinden) sind Marken angebracht. Zunächst steht die Flüssigkeit bis etwa c in der vertikalen Meßröhre (M—M) (die die Verlängerung der Glaskapillare darstellt). In dem Moment, wo das sinkende Flüssigkeitsniveau die erste Marke b passiert, wird eine Stoppuhr in Gang gebracht und bei Passieren der zweiten Marke b' wieder abgestellt. Man bestimmt damit die Zeit, in der das Flüssigkeitsvolumen a austropft, und kann hieraus, mit Hilfe der Dichte, die Menge bestimmen.

Ebenso kann man die Zeit zwischen b' und b'' bestimmen, um zu kontrollieren, ob der kleine Unterschied des auf die Ausflußstelle wirkenden Drucks (Höhe der Flüssigkeitssäule) die Strömungsgeschwindigkeit wesentlich beeinflußt. Einige Versuche zeigten, daß dies nicht der Fall war. Für gewöhnlich wurden daher nur die oberen Marken benutzt.

Das Flüssigkeitsniveau wird immer zwischen c und b'' gehalten; dies ließe sich einfach erreichen, wenn man bei b'' den Querschnitt der Röhre so weit nehmen würde, daß während der Dauer des Versuchs das Niveau nicht mehr wesentlich sinken würde. Damit würde aber die Möglichkeit genommen werden, von Zeit zu Zeit — nicht bloß am Anfang einmal — die Tropfgeschwindigkeit zu messen. Deshalb ist seitlich die durch die Röhren d und e mit dem eigentlichen Meßapparat verbundene Glaskugel f angebracht, deren Volum so groß ist, daß sie genügend Flüssigkeit für den ganzen Versuch aufnehmen kann. Für gewöhnlich ist der Glashahn g geschlossen; ist das Niveau bis b'' gesunken, so wird er einen Moment geöffnet, bis das Niveau in der Meßröhre M wieder bis c gestiegen ist.

Es werden neben einander zwei solche Apparate benutzt: der eine, für das Wasser, wird mit einem Schlauchstück auf die Glaskapillare aufgesetzt, der andere, für die betreffende Flüssigkeit. dagegen durch einen Glasschliff bei h mit den entsprechend versehenen Kapillaren verbunden.

Bei dem mit Luft angestellten Kontrollversuch wurde deren Strömungsgeschwindigkeit durch eine äußerst einfache Anordnung gemessen und konstant gehalten: Aus einem großen, etwa 15 l fassenden Glasballon wird die Luft durch einen konstanten Wasserstrahl verdrängt, in das Kalorimeter hinein! Einen solchen, völlig genügend konstanten Wasserstrahl gibt die Wasserleitung, wenn man sie nur vorher etwa 1 Stunde lang laufen läßt und die Vorsicht gebraucht, daß in den benachbarten Räumen während der Zeit kein Wasser abgelassen wird. Die Menge läßt sich in doppelter Weise bestimmen, aus der Zeit, die nötig ist zum Ausfließen eines Liters (vor und nach dem eigentlichen Versuch bestimmt, und als gleich geblieben gefunden), oder aus der schließlich im Ballon befindlichen Wassermenge, dividiert durch die Zeit. (Auf beide Weisen erhielt man dasselbe Resultat.)

Der Verlauf eines einzelnen Versuchs ist etwa folgender: Wenn der Heizstrom eingeschaltet ist, wird sich zunächst der Ofen rascher erwärmen als das Kalorimeter, also in dem Differentialthermoelement ein starker Strom auftreten, und dem entsprechend das Spiegelgalvanometer einen starken Ausschlag zeigen; allmählich aber, bei konstant gehaltenem Strom, wird die Temperatur des Kalorimeters, infolge der Leitung und Strahlung vom Ofen her, ebenfalls steigen und der Unterschied zu der Temperatur des Ofen-Silbermantels geringer, wenn auch nie gleich Null werden: Dementsprechend wird das Fadenkreuz auf der Skala zurückwandern und schließlich eine Ruhelage einnehmen, die aber nicht ganz der Nulllage gleich ist. Hat sich diese Ruhelage eingestellt, d. h, ändert sich die Lage des Fadenkreuzes längere Zeit hindurch nicht mehr wesentlich (geringe Schwankungen hin und her werden immer zu beobachten sein), so kann mit dem eigentlichen Versuch begonnen werden:

Der mit Wasser gefüllte Tropfapparat wird in einem bestimmten Zeitpunkt mit dem Verdampfungsapparat (der

vorher angeheizt wurde) durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch verbunden und nun wird der Stand des Fadenkreuzes in bestimmten, kurzen Zeitabschnitten, etwa alle 2—3 Minuten, beobachtet und notiert. Zweitens werden, wie schon vor dem Einleiten des Wasserdampfes, T_1 und T_2 (Temperatur des Vorwärmers und des Kalorimeters) von Zeit zu Zeit am Galvanometer abgelesen, drittens muß einigemal die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers in oben beschriebener Weise gemessen und darauf geachtet werden, daß das Flüssigkeitsniveau in dem Meßrohr nicht zu tief sinkt, und viertens ist die Konstanz des Heizstroms (am eingeschalteten Ampèremeter) zu beobachten, bezw., was aber nur selten nötig war, durch Regulierung mittels des eingeschalteten Widerstands wiederherzustellen.

Man beobachtet, daß das Fadenkreuz anfangs schnell, später langsamer sich in einer Richtung verschiebt, und zwar in demselben Sinn, wie beim Anheizen des Ofens ganz zu Anfang: Das Kalorimeter wird von dem durchströmenden Gase abgekühlt. Man beobachtet so lange, bis sich eine neue Ruhelage, der stationäre Zustand, eingestellt hat. – Die absoluten Temperaturen T_1 und T_2 des Vorwärmers und des Kalorimeters sinken dabei ziemlich um denselben Betrag (auch bei verschiedenen Gasen). Doch wird natürlich der genaue, gemessene Unterschied in die Rechnung eingesetzt.

Ist der stationäre Zustand erreicht, so wird der Wasserdampfstrom abgestellt, indem man die Tropfvorrichtung wieder entfernt, und nun, bei weiterem Beobachten, gewartet, bis das Fadenkreuz wieder in seine alte Ruhelage zurückgegangen ist. (Meist wurde diese wieder ziemlich genau erreicht; wenn nicht, so wurde der Gang der Ruhelage in der Rechnung berücksichtigt.) Dann wird sofort die inzwischen bereit gestellte andere Tropfvorrichtung mit der betreffenden Flüssigkeit angeschlossen, der sich nun bildende stationäre Zustand beobachtet, nach abgewarteter Nullruhelage wieder Wasserdampf durchgeschickt, usw.

3. Ergebnisse.

Zunächst wurde das genaue Volumen a der kleinen Meßräume in den beiden Tropfapparaten, bezw. ihr Verhältnis genau bestimmt.

Die Menge Quecksilber, die das etwa $^1/_2$ ccm große Volumen a des oberen Meßraums faßte, betrug bei dem für das Wasser benutzten Tropfapparat, bei einer bestimmten Zimmertemperatur, 6,79 g, während sie bei dem andern, bei derselben Temperatur, 6,478 g Hg betrug.

Angenommen, daß das erste Volumen genau **0,5 ccm** beträgt (was auch ziemlich stimmt, da T = 14° war), so besitzt der entsprechende Meßraum des zweiten Apparats einen Inhalt von:

$$\frac{0{,}5 \cdot 0{,}478}{6{,}790} = \mathbf{0{,}4771\ ccm.}$$

(Bei den relativen Messungen kommt es auf das ganz genaue absolute Volumen der beiden Räume nicht an.)

Danach ergibt sich für das Wasser die Tropfgeschwindigkeit, ausgedrückt in Millimolen pro Minute, zu:

$$V = \frac{0{,}5 \cdot d \cdot 60}{\frac{M}{1000} \cdot t},$$

wo t die Zahl der Sekunden für den Durchlauf von 0,5 ccm, M das Molekulargewicht des Wassers = 18, und, hinlänglich genau für unsere Versuche: d = Dichte = 1.

$$\text{Also: } V = \frac{0{,}5 \cdot 60}{0{,}018 \cdot t},$$

$$\text{oder: } V = \frac{1667}{t} \text{ Millimole pro Min.}$$

Für die anderen Substanzen wird ganz entsprechend:

$$V = \frac{0{,}4771 \cdot d \cdot 60}{\frac{M}{1000} \cdot t},$$

und zwar ist:

für	d	M	also V
Benzol	0,881	78	$\frac{323{,}3}{t}$
Alkohol	0,791	46	$\frac{492{,}2}{t}$
Äther	0,74	74	$\frac{286{,}3}{t}$
Methylalkohol	0,80	32	$\frac{715{,}6}{t}$
Chloroform	1,51	119,4	$\frac{362}{t}$

(Diese fünf Stoffe wurden nämlich, immer im Vergleich mit Wasser, gemessen.)

Als Beispiel, wie bei den Versuchen das Messungsprotokoll geführt wurde, sei dieses für eine der ersten Doppelbestimmungen von Wasser—Benzol genau angeführt. (T_1 u. T_2 sind die Temperaturen des Vorwärmers, bezw. des Kalorimeters; t die Zeit in Sec., die die Flüssigkeit braucht, um den Meßraum a zu durchlaufen.)

Zeit	Spiegelgalv.	T_1	T_2	Amp.	Subst.	t
4 h 36 min.	85,75	317°	362°	4,50	leer.	
40	78,70					
45	74,75	321°	368°			
50	72,65					
55	71,55	321°	367°			
57	71,15					
5 h 00	70,95					

Zeit	Spiegelgalv.	T_1	T_2	Amp.	Subst.	t
5 h 03 min.	71,90			4,50	Wasser IV.	
05	73,45					96,5 sec.
07	74,70	320 °				
09	76,05		360 °			100,5 sec.
11	77,55					
13	78,65		361 °			98,5 sec.
15	79,65	313 °				
17	80,45					97,5 sec.
19	81,05	313 °				
21	81,65		361 °			98,0 sec.
23	81,95					
25	82,35	311 °	360 °			100,5 sec.
27	82,50					
29	82,60					99,5 sec.
31	81,90			4,50	leer.	
35	76,30	320 °	368 °			
40	73,10					
44	72,00	321 °	371 °			
46	71,55					
48	71,15		372 °			
50	70,95					
52	70,70	321 °	373 °			
55	74,50			4,50	Benzol IV.	
57	78,80		362 °			
6 h 00	82,00	314 °				56,0 sec.
02	84,05					
04	85,60	308 °	360 °			56,5 sec.
07	87,70					56,8 sec.
10	88,50		362 °			
12	89,15	308 °				
14	89,40					
16	89,80	307 °	362 °			56,0 sec.
18	90,40					
21	91,20					56,0 sec.
23	91,65	308 °	362 °			
25	91,90					

Zeit	Spiegelgalv.	T_1	T_2	Amp.	Subst.	t
6 h 30 min.	81,00			4,50	leer.	
35	74,75	320 °				
40	72,50		373 °			
45	71,45	321 °				
50	70,90		374 °			
52	70,85					

Wie an diesem Beispiel ersichtlich, wird in der Nähe der Ruhelage der Gang stets so langsam, daß man, um die Zeit des Versuchs nicht zu sehr zu verlängern, besser etwas extrapoliert. Zu diesem Zweck wurde der Gang stets graphisch dargestellt, indem man als Abscisse die Zeit, als Ordinate den Stand des Fadenkreuzes auftrug. An der Hand dieser Kurven kann man zugleich auch den regelmäßigen Verlauf des Ganges kontrollieren und damit auch die einzelne Messung etwas bewerten.

Zu dem obigen Beispiel sind die entsprechenden 2 Kurven beigezeichnet. Die Erscheinung, daß die Kurven am Anfang zu schwach ansteigen, ist ganz allgemein und besagt nur, daß es eine gewisse Zeit vom Moment des Anschlusses des Tropfapparats an dauert, bis das erste Quantum Flüssigkeit verdampft, das vorher im Apparat befindliche Gas verdrängt ist, usw.

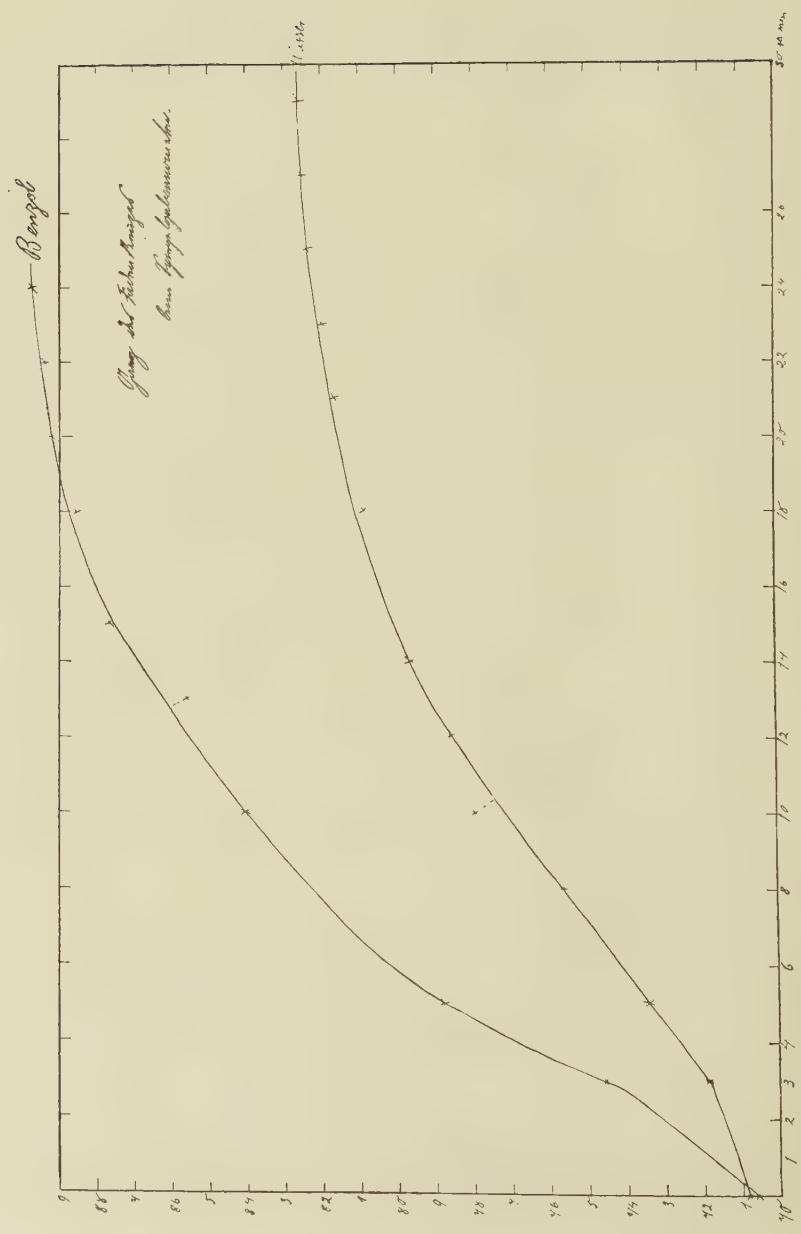
Aus den obigen Beobachtungen berechnet sich nun Cp in folgender Weise:

1. H_2O: Die (extrapolierte) Ruhelage war:

vor dem Durchgang von H_2O: 70,90
nach „ „ „ „ 70,65
hieraus das Mittel: 70,78

Die (extrapolierte) Ruhelage des stat. Zustands war: 82,65
also der Ausschlag s': 11,87

Die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ ϑ betrug dabei: $\vartheta = 49°$.


Belgrad
Linie der Reisen Anzeige
Linie Temperatur Schwankungen

Alle beobachteten Ausschläge sind nun auf $\vartheta = 50^0$ bezogen; also:

$$s = \frac{11{,}87 \cdot 50}{49} = \mathbf{12{,}10}$$

dabei war V, da t = 99 sec.:

$$V = \frac{1667}{99} = \mathbf{16{,}85}$$

$$\text{also: } \left(\frac{s}{V}\right)_{H_2O} = \mathbf{0{,}717}$$

2. Benzol:

Ruhelage vor dem Durchgang:	70,65
„ nach „ · „ :	70,85
Mittlere Ruhelage:	70,75
stat. Zustand:	91,95
s':	21,20
ϑ:	54 ^{0}

$$\text{also } s = \frac{21{,}20 \cdot 50}{54} = \mathbf{19{,}62}$$

$$V = \frac{323{,}3}{56{,}0} = \mathbf{5{,}77}$$

$$\text{also: } \left(\frac{s}{V}\right)_{Benzol} = \mathbf{3{,}401}$$

Dieses Wort $\left(\frac{s}{V}\right)$, d. h. der Ausschlag pro Millimol bei einer Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1) = 50^0$, ist n. o. direkt proportional der spezifischen Wärme:

$$(Cp)_{Benzol} = (Cp)_{Wasser} \frac{\left(\frac{s}{V}\right)_{Benzol}}{\left(\frac{s}{V}\right)_{Wasser}}$$

Für $(Cp)_{Wasser}$ setzen wir, nach der Pier'schen[1]) Formel, genügend genau, für die Temperatur von 350°:

$$(Cp)_{Wasser} = 8{,}41$$

also wird in unserm Fall:

$$(Cp)_{Benzol} = 8{,}41 \cdot \frac{3{,}401}{0{,}717} = \underline{|39{,}9|}$$

Nach diesem genauer durchgeführten Beispiel wollen wir nun alle andern Messungen, nach demselben Schema, aber etwas abgekürzter, anführen und berechnen.

I. Wasser—Benzol.

1. Wasser:

	a	b	c	d
Ruhelage[2]) (vor u. nach):	1,1+2,05	3,45+2,85	0,50+1,30	0,90+0,65
station. Zustand:	82,80	84,50	83,20	82,65
mittlere Ruhelage:	71,57	73,15	70,90	70,80
s' =	11,23	11,35	12,30	11,85
δ =	49°	45°	47°	49°
s =	**11,48**	**12,60**	**13,08**	**12,09**
V =	1665: (109	103,5	101,5	99)
also V =	**15,28**	**16,08**	**16,41**	**16,85**
und $\frac{s}{V}$ =	**0,750**	**0,785**	**0,796**	**0,717**

2. Benzol:

	a	b	c	d
Ruhelage (vor u. nach):	2,05+3,45	2,85+2,45	1,30+0,90	0,65+0,85
station. Zustand:	92,60	92,80	91,75	91,95
mittlere Ruhelage:	72,75	72,65	71,10	70,75
s' =	19,85	20,15	20,65	21,20
δ =	51°	50°	50°	54°
s =	**19,46**	**20,15**	**20,65**	**19,62**
V =	323,3: (60,2	56,5	55,3	56,0)
also V =	**5,37**	**5,72**	**5,84**	**5,77**
und $\frac{s}{V}$ =	**3,619**	**3,518**	**3,548**	**3,401**
Daraus Cp =	**|40,6|**	**|37,7|**	**|37,6|**	**|39,9|**

Und hieraus der Mittelwert: $\underline{|Cp = 38{,}9|}$ bei 350°.

[1]) Z. El.-Ch., 15, S. 536 (1909).

[2]) Nur die letzten Ziffern.

II. Wasser—Alkohol.

1. Wasser:

	a	b	c
Ruhelage (vor u. nach):	2,30 - 3,05	2,25+2,95	3,15+3,30
station. Zustand:	84,70	83,65	84,95
mittlere Ruhelage:	72,67	72,60	73,22
$s' =$	12,03	11,05	11,73
$\delta =$	49 °	44 °	55 °
$s =$	**12,29**	**12,58**	**10,67**
$V =$	1667: (103	101	110)
also $V =$	**16,16**	**16,49**	**15,12**
und $\frac{s}{V} =$	**0,760**	**0,763**	**0,704**

2. Alkohol:

	a	b	c
Ruhelage (vor u. nach):	3,05+2,25	2,95+2,20	3,30+2,95
station. Zustand:	82,65	82,35	83,05
mittlere Ruhelage:	72,65	72,60	73,13
$s' =$	10,00	9,75	9,92
$\delta =$	44 °	44 °	50 °
$s =$	**11,37**	**11,07**	**9,92**
$V =$	492,2: (115	111,5	115,5)
also $V =$	**4,28**	**4,415**	**4,26**
und $\frac{s}{V} =$	**2,65**	**2,50**	**2,32**
Daraus Cp =	**29,3**	**27,6**	**27,7**

Und hieraus der Mittelwert: **Cp = 28,2** bei 350 °.

III. Wasser—Äther.

1. Wasser:

	a	b	c
Ruhelage (vor u. nach):	2,70+2,90	5,15+4,75	4,75 - 4,75
station. Zustand:	85,35	74,45	75,45
mittlere Ruhelage:	72,80	64,95	64,75
$s' =$	12,55	9,50	10,70
$\delta =$	51 °	51 °	53 °
$s =$	**12,30 (!)**	**9,31**	**10,10**
$V =$	1667: (108,5	107	107)
also $V =$	**15,35**	**15,56**	**15,56**
und $\frac{s}{V} =$	**0,802 (!)**	**0,599**	**0,650**

2. Äther:

	a	b	c	d
Ruhelage (vor u. nach):	3,00+?	4,50+4,50	6,85+5,90	6,85+?
station. Zustand:	101,50	89,45	82,80	82,80
mittlere Ruhelage:	73,00	64,50	56,37	56,90
$s' =$	28,50	24,95	26,43	25,90
$\delta =$	47 °	47 °	45 °	44 °
$s =$	**30,33**	**26,55**	**29,42**	**29,43**
$V =$	286,3: (30	33	33,7	34,5)
also $V =$	**9,54**	**8,69**	**8,50**	**8,31**
und $\frac{s}{V} =$	**3,18**	**3,06**	**3,46**	**3,54**
Daraus $Cp =$	**|44,6|** [1])	**|43,0|**	**|44,8|**	**|45,8|**

Und hieraus der Mittelwert: **|Cp = 44,5|** bei 350 °.

IV. Wasser—Methylalkohol.

1. Wasser:

	a	b	c
Ruhelage (vor u. nach):	7,45+8,30	8,20+7,85	7,50+8,35
station. Zustand:	65,25	64,05	66,70
mittlere Ruhelage:	57,87	58,02	57,92
$s' =$	7,38	6,03	8,78
$\delta =$	52 °	52 °	51 °
$s =$	**7,08**	**5,80**	**8,60**
$V =$	1667: (114,2	127	100)
also $V =$	**14,57**	**13,10**	**16,67**
und $\frac{s}{V} =$	**0,486**	**0,442**	**0,516**

2. Methylalkohol:

	a	b	c
Ruhelage (vor u. nach):	8,35+8,25	7,85+8,10	7,50+8,45
station. Zustand:	68,80	68,80	68,90
mittlere Ruhelage:	58,30	57,97	57,98
$s' =$	10,50	10,83	10,92
$\delta =$	51 °	52 °	51 °
$s =$	**10,30**	**10,42**	**10,70**
$V =$	715,6: (82,5	81,5	87)
also $V =$	**8,69**	**8,80**	**8,23**
und $\frac{s}{V} =$	**1,188**	**1,182**	**1,300**
Daraus $Cp =$	**|20,62|**	**|22,50|**	**|21,19|**

Und hieraus der Mittelwert: **|Cp = 21,43|** bei 340 °.

[1]) Aus Wasser b und Äther a!

V. Wasser—Chloroform.

1. Wasser:

	a	b	c
Ruhelage (vor u. nach):	7,50+8,35	6,70+6,00	0,86+0,60
station. Zustand:	66,70	63,00	55,50
mittlere Ruhelage:	57,92	56,35	50,73
s' =	8,78	6,65	4,77
δ =	51 °	54 °	48 °
s =	**8,60**	**6,16**	**4,97**
V =	1667: (100	115	116,5)
also V =	**16,67**	**14,48**	**14,29**
und $\frac{s}{V}$ =	**0,516**	**0,426**	**0,348**

2. Chloroform:

	a	b	c
Ruhelage (vor u. nach):	8,35+7,40	6,00+1,00	9,25+7,05
station. Zustand:	67,80	61,35	53,60
mittlere Ruhelage:	57,90	53,50	48,15
s' =	9,90	7,85	5,45
δ =	52 °	57 °	49 °
s =	**9,52**	**6,88**	**5,56**
V =	362: (42	48	50)
also V =	**8,62**	**7,55**	**7,24**
und $\frac{s}{V}$ =	**1,103**	**0,912**	**0,769**
daraus Cp =	17,95	18,00	18,60

Und hieraus der Mittelwert: Cp = 18,18 bei 345 °.

VI. Wasser— Luft (als Kontrollmessung).

1. Wasser:

	a	b
Ruhelage (vor u. nach):	7,10 + 7,90	8,35+7,85
station. Zustand:	64,65	64,45
mittlere Ruhelage:	57,50	58,10
s' =	7,15	6,35
δ =	55 °	54 °
s =	**6,50**	**5,85**
V =	1667: (119	115)
also V =	**13,99**	**14,50**
und $\frac{s}{V}$ =	**0,464**	**0,402**

2. Luft:

	a	b
station. Zustand:	65,05	67,65
mittlere Ruhelage:	57,85	57,65
$s' =$	7,25	10,00
$\delta =$	52 °	55 °
$s =$	**6,96**	**9,09**

$V = ?$ a) in 1 Min. 418 ccm $=$ 0,001235 . 418 g $=$ **0,516 g.**
b) in 1 Min. 627 ccm $=$ 0,001235 . 627 g $=$ **0,775 g.**

$$V = \frac{\overset{a}{0{,}516} / \overset{b}{0{,}775}}{0{,}02895}$$

also $V =$	**17,80**	**26,80**
und $\frac{s}{V}$	**0,391**	**0,339**
daraus $Cp =$	[7,10]	[7,09] (bei 350 °).

während nach M. Pier (l. c.) sich für Stickstoff aus der Gleichung:
$Cp = 6{,}885 + 0{,}00090 \,.\, t$ ergibt (für 350 °): $Cp_{(N_2)} =$ **7,20.**

Für diese so gemessenen Dämpfe sind bei der ähnlichen Temperatur keine Messungen vorhanden, auch keine einigermaßen zuverlässigen Formeln für den Gang der spez. Wärme mit der Temperatur.

Dagegen sind einige Messungen, von Regnault und Wiedemann, bei andern Temperaturpunkten vorhanden, sodaß wir nun, im dritten Abschnitt, versuchen können, den Temperaturgang graphisch darzustellen.

III. Folgerungen.

Die Werte für die spezifische Wärme bei konstantem Druck der neun Substanzen, die wir gemessen und berechnet haben, sind, um sie alle zusammenzustellen, folgende:

1. CO_2:
   a) bei 1 Atm.: k = 1,300; Cp = 8,603 (bei 15°).
   b) bei $^1/_3$ Atm.: k = 1,279; Cp = **9,100** (bei 20°).

2. SO_2:
   a) bei 1 Atm.: k = 1,258; Cp = 9,679 (bei 20°).
   b) bei $^1/_3$ Atm.: k = 1,273; Cp = **9,256** (bei 21°).

3. H_2S:
   a) bei 1 Atm.: k = 1,337; Cp = 7,875 (bei 20°).
   b) bei $^1/_3$ Atm.: k = 1,322; Cp = **8,149** (bei 20°).

4. CS_2:
   bei 202 mm: k = 1,199; Cp = **11,96** (bei 17°).

5. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$:
   a) bei 214 mm: k = 1,062; Cp = **34,00** (bei 16°).
   b) . . . . . Cp = **44,5** (bei 350°).

6. C_6H_6: Cp = **38,9** (bei 350°).

7. $C_2H_5 \cdot OH$: Cp = **28,2** (bei 350°).

8. $CH_3 \cdot OH$: Cp = **21,43** (bei 340°).

9. $CHCl_3$: Cp = **18,18** (bei 345°).

Indem wir mit diesen Werten alle von anderer Seite (Regnault, Wiedemann, Holborn, Nernst) gefundenen Werte dieser Stoffe bei verschiedenen Temperaturen verbinden, können wir uns einigermaßen ein Bild von dem Temperaturverlauf machen, — allerdings nur qualitativer Art, denn zu quantitativen Untersuchungen erscheint doch einerseits die Zahl der gemessenen Temperaturpunkte, andererseits die Genauigkeit der einzelnen Messung als noch zu gering.

Auf dem hinten beigegebenen großen Blatt sind so die Kurven der neun Stoffe eingezeichnet: Zum Teil sind es allerdings kaum Kurven zu nennen; denn bei einzelnen Stoffen sind nur zwei Punkte vorhanden. Ihre Verbindungslinie gibt aber immerhin einen ungefähren Anhalt von dem Verlauf der spezifischen Wärme mit T.

Außerdem haben wir noch von allen den Stoffen, von denen Cp an mehr als nur einem Temperaturpunkt gemessen ist, die betreffende Kurve beigezeichnet. Es ist freilich mit solchen Messungen noch sehr spärlich bestellt. Die zu verwendenden Stoffe waren, außer den obigen neun, nur noch:

Essigsäureäthylester, Äthylbromid, Äthylen, Ammoniak und Wasser (nach Messungen von Regnault, Wiedemann, Nernst, Keutel und Pier).

Auf das Gebiet der sehr hohen Temperaturen erstrecken sich unsere Kurven nicht, vielmehr sind von den betreffenden Messungen nur die aufgestellten allgemeinen Formeln für Cp benutzt.

Wenn wir nun diese Kurven zusammen betrachten, so finden wir vollkommen bestätigt, daß die spezifische Wärme um so größer ist, je größer die Zahl der Atome (n) im Molekül. Denn die Reihenfolge der Stoffe auf unserer Tafel ist, von oben nach unten (also nach der Molekularwärme bei höherer Temperatur geordnet):

1. $C_2H_5 . O . C_2H_5$, für welches M (Mol.-gew.) = 74, u. n = 15 $\left(\frac{M}{n} = \text{ca. } 5\right)$
2. $CH_3 . COO . C_2H_5$ „ „ „ „ = 88, „ „ = 14 („ = „ 6,3
3. C_6H_6 „ „ „ „ = 78, „ „ = 12 („ = „ 6,5)
4. $C_2H_5 . OH$ „ „ „ „ = 46, „ „ = 9 („ = „ 5,1)
5. $CH_3 . OH$ „ „ „ „ = 32, „ „ = 6 („ = „ 5,3)
6. C_2H_4 „ „ „ „ = 28, „ „ = 6 („ = „ 4,7)
7. $CHCl_3$ „ „ „ „ = 119 „ „ = 5 („ = „ 23,8)
8. NH_3 „ „ „ „ = 17, „ „ = 4 („ = „ 4.2)
9. CS_2 „ „ „ „ = 76, „ „ = 3 („ = „ 25,3)
10. SO_2 „ „ „ „ = 64, „ „ = 3 („ = „ 21,3)
11. CO_2 „ „ „ „ = 44, „ „ = 3 („ = „ 14,6)
12. H_2S „ „ „ „ = 34, „ „ = 3 („ = „ 11,3)
13. H_2O „ „ „ „ = 18, „ „ = 3 („ = „ 6,0)

Die Reihenfolge geht also durchweg nach der Atomzahl im Molekül, und nicht nach dem Molekulargewicht. Nur bei gleicher Atomzahl ordnet sich die Reihenfolge nach dem Molekulargewicht.

Die Frage ist nun interessant, wie sich dabei die Stoffe mit hoher Atomzahl, aber geringem Mokulargewicht, und die Stoffe mit kleiner Atomzahl, aber hohem Mokulargewicht verhalten: Ein Stoff der letzteren Art ist das Chloroform $CHCl_3$, welches bei nur 5 Atomen ein Mokulargewicht von 119 besitzt. Und in der Tat zeigt auch seine Kurve ein besonderes Aussehen: Während die über ihr befindlichen 6 Kurven alle stark ansteigen, zeigt sich diese $CHCl_3$-Kurve fast völlig horizontal; ja, bei niederen Temperaturen steht sie noch höher, als die Kurven von $CH_3 . OH$ und C_2H_4, und nur wegen des geringen Anstiegs erreicht sie bei höherer Temperatur ihren „richtigen" Platz. — Dasselbe

Bild zeigt Schwefelkohlenstoff CS_2 ($n = 3$, $M = 76$), von dem jedoch nur 2 Temperaturpunkte vorhanden sind.

Für den anderen Fall ist Ammoniak, NH_3, mit 4 Atomen, aber nur einem Molekulargewicht von 17, ein Beispiel: Wie zu erwarten, steigt dessen Kurve allmählich über die der dreiatomigen Moleküle hinaus, aber nur sehr langsam, wegen des geringen Molekurlargewichts.

Daß überhaupt die Stoffe mit geringerer Atomzahl im Molekül flachere Kurven besitzen (wie die Tafel zeigt), scheint entsprechend im Zusammenhang damit zu stehen, daß sie alle ein ziemlich hohes M im Verhältnis zu n besitzen (worüber die oben zusammengestellten $\frac{M}{n}$-Werte orientieren; ohne damit aber irgend sagen zu wollen, daß ein derartig einfaches Verhältnis, wie $\frac{M}{n}$, das tatsächliche Verhalten darstellte!)

Wir können die Erscheinungen vielleicht folgendermaßen formulieren:

Die Molekularwärme Cp ist proportional sowohl einer Funktion der Atomzahl n, als auch einer Funktion des Molekulargewichts M:

$$Cp = f\,(M) \,.\, f'\,(n)$$

(wo f und f' alle möglichen, nur nicht die reciproken Funktionen von M bezw. n sein könnten). Diese Funktionen ändern sich nun derartig mit der Temperatur, daß bei hohen Temperaturen f (M) ein nahezu konstanter Faktor ist, also fast nur f' (n), also n in Betracht kommt, während bei niedrigeren Temparaturen sich das Verhältnis etwas mehr zu Gunsten von M verschiebt.

Darum steigt Cp eines Stoffes mit kleinem M und großem n rasch an, denn bei niederer Temperatur kommt ja das, hier niedere M in Betracht, und bei hoher Temperatur fast nur das, hier hohe n! Und Cp eines Stoffes mit großem M und kleinem n steigt sehr langsam an, denn bei niederer

Temperatur kommt ja das, hier hohe M in Betracht, und bei hoher Temperatur fast nur das, hier niedere n!

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Cp von CO_2 und SO_2 einander sehr ähnlich ist (9,100 und 9,256), ebenso Cp von H_2O und H_2S (8,060 und 8,149), nicht aber Cp von CO_2 und CS_2 (9,100 und 11,96!).

Zusammenfassung der Resultate:

1. Es wurde nach der Schallwellenmethode von fünf Stoffen k bei geringem Druck gemessen und daraus Cp berechnet, und nach der Durchströmungsmethode von ebenfalls fünf Stoffen Cp gemessen. Alle gefundenen Werte von Cp stehen im Einklang mit den früher gefundenen Werten, innerhalb der bei den Gasen allerdings noch ziemlich großen, regelmäßigen Fehlergrenzen.

2. Der Wert von k bei 1 Atm. ist häufig deutlich verschieden von dem Werte bei $^1/_3$ Atm.

3. Die Messung von k zur Bestimmung von Cp empfiehlt sich nicht, wenn Cp sehr groß ist (also wenn n sehr groß ist), weil dann der Fehler von k einen zu starken Einfluß auf Cp besitzt.

4. Bei hohen Temperaturen ist Cp um so größer, je größer die Zahl der Atome im Molekül ist.

5. Bei gleicher Atomzahl ist Cp um so größer, je größer das Molekulargewicht ist.

6. Cp steigt um so schneller mit der Temperatur an, je größer n im Verhältnis zu M ist.

7. Fast dieselben spezifischen Wärmen besitzen einerseits CO_2 und SO_2, andererseits H_2O und H_2S; nicht aber CO_2 und CS_2!

Vorliegende Arbeit wurde vom März 1909 bis März 1910 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Nernst, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Thibaut, wurde am 14. Oktober 1885 zu Mosbach in Baden geboren als Sohn des Landgerichtsrats Friedrich Thibaut und seiner Frau Caroline, geb. Geib; ich bin evangelischer Konfession.

Ich besuchte das Gymnasium zu Tübingen und erhielt daselbst Sommer 1905 das Zeugnis der Reife. Herbst 1905 bis Sommer 1908 studierte ich in Tübingen und Herbst 1908 bis Ostern 1910 in Berlin, an der Universität. Ich beschäftigte mich vorwiegend mit Chemie, Physik und Mathematik. Seit 1. April 1910 bin ich Assistent am physikalisch-chemischen Institut zu Göttingen.

Die Promotionsprüfung bestand ich in Berlin am 7. Juli 1910.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: in Tübingen: Adickes, v. Brill, Bülow, Gans, v. Koken, Paschen, v. Stahl, v. Vöchting, Wedekind, Weinland Wislicenus; in Berlin: Buchner, Nernst, Planck, Riehl, Sand, Valentiner, v. Wartenberg.

Allen meinen Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. Nernst, bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.